



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО—ДЫРОЧНЫХ
ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ
ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ
ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

ТАРТУ 1987

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра экспериментальной физики

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО—ДЫРОЧНЫХ
ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ
ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ
ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

А.Ч. Лущик

Методическое руководство к лабораторным работам
по спектроскопии твердого тела для
студентов физического отделения
Тартуского государственного университета

ТАРТУ 1987

Утверждено на заседании совета физико-химического
факультета ТГУ 15 апреля 1987 года

CONSULTATION

Arch.

9411

Предисловие

Предполагаемое руководство описывает группу лабораторных работ по спектроскопии твердого тела для специализирующихся в области оптики студентов IV курса физического отделения ТГУ. Работа состоит из теоретического раздела и описания экспериментальных методик. Приводятся ссылки на монографии и обзорные статьи, использованные при составлении руководства.

Цель настоящей работы - овладеть основами термоактивационной спектроскопии твердых тел и с помощью ее люминесцентного, абсорбционного и радиоспектроскопического вариантов исследовать один из важных твердотельных эффектов - явление автолокализации (полной потери подвижности) дырок в широкощелевых ионных кристаллах.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Л. Пунгу и с.н.с. Иф АН ЭССР Т. Кярнеру за ознакомление с рукописью и ценные замечания.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Основная идея люминесцентного варианта термоактивационной спектроскопии

Для элементарного понимания сути методики термоактивационной спектроскопии рассмотрим простейшую квантовомеханическую модель люминесцирующего диэлектрика, введенную в начале тридцатых годов советским физиком-теоретиком Д.И. Блохинцевым.

На рис. 1а приведен упрощенный энергетический спектр

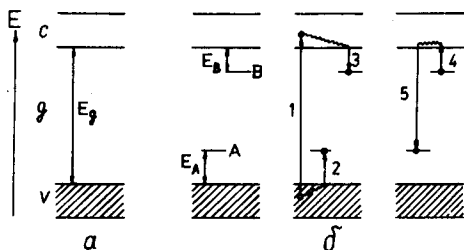


Рис. 1. Энергетическая диаграмма чистого диэлектрика (а) и кристалла с уровнями захвата для дырок А и уровнями захвата для электронов В (б).

идеального кристалла-диэлектрика, состоящий из полностью заполненной электронами валентной зоны (v-зоны), "пустой" зоны проводимости (с-зоны) и зоны запрещенных энергий (g-зоны, E_g -ширина этой зоны), которыми электрон в идеальном кристалле обладать не может. На рис. 1б схематически приведен энергетический спектр реального диэлектрика, содержащего два типа дефектов (А и В), создающих в кристалле локальные уровни (показаны короткими черточками) в g-зоне идеального кристалла, служащие уровнями захвата дырок (А) и электронов (В).

При облучении кристалла излучением достаточно большой энергии (переход I) электрон из ν -зоны переходит в c -зону. Образовавшаяся в ν -зоне дырка (e^+) движется по кристаллу и, встречая А-дефект, локализуется на нем (переход 2). Появившийся в c -зоне электрон (e^-), двигаясь по кристаллу и встретив дефект В, локализуется на нем (переход 3). Возникает ситуация, когда e^- и e^+ пространственно разделены и не могут рекомбинировать друг с другом. Если теперь, прекратив облучение, нагреть кристалл, то электрон освобождается с локального уровня (освобождается от дефекта В (см. переход 4 на рис. I), приобретает возможность двигаться по кристаллу и рекомбинировать с локализованной на дефекте А дыркой (переход 5). Такая рекомбинация, как правило, происходит с излучением кванта люминесценции. На нашей энергетической схеме принято, что локальный уровень В расположен ближе к дну зоны проводимости, чем локальный уровень А к потолку ν -зоны. В этом случае при нагреве кристалла сначала происходит термическое освобождение электрона и возникающая в результате его рекомбинации с e^+ люминесценция называется электронной рекомбинационной люминесценцией. Если же в кристалле реализуется ситуация $E_A < E_B$, то при нагреве приобретают подвижность дырки, ранее локализованные на дефектах А, и наблюдается дырочная рекомбинационная люминесценция.

Если возбуждение кристалла производилось при низкой температуре, то освобождение электронов с уровня В и дырок с уровня А не происходит (заморожено). Последующий нагрев приводит к освобождению электронов и возрастанию интенсивности электронной рекомбинационной люминесценции. Однако это возрастание не беспредельно, так как запас электронов на уровнях В иссякает. Поэтому освобождению электронов с уровней В соответствует характерный пик термостимулированной люминесценции. Чем больше E_B , тем выше температура соответствующего максимума пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ). При наличии в кристалле ловушек электронов нескольких сортов кривая

ТСЛ содержит несколько пиков, что позволяет судить о термоактивационном спектре диэлектрика (о наборе величин E_{B1} , E_{B2} и т.д.).

1.2. Общие принципы термоактивационной спектроскопии

После прекращения облучения при низкой температуре кристалла, энергетическая модель которого приведена на рис. 1, во время перехода системы из созданного облучением стационарного электронного состояния в другое состояние изменяются различные оптические, электрические и магнитные характеристики: интенсивность люминесценции (переходы 5), оптическое поглощение (переходы 4); парамагнитное поглощение, электронная и дырочная электропроводность, электронная эмиссия и т.д. По временной зависимости этих характеристик при возбуждении (облучении) и девозбуждении кристалла можно следить за протекающими в кристаллической решетке сложными переходными (релаксационными) процессами.

В течение многих лет преобладало изучение релаксационных процессов в люминесцирующих кристаллах при постоянной температуре (в изотермических условиях). Однако этот режим не всегда является оптимальным. В случае исследования релаксационных процессов при постоянном девозбуждающем факторе (например, в изотермических условиях) конечные стадии процесса протекают несравненно медленнее, чем начальные. Если же мы хотим весь процесс релаксации изучить за приемлемое время с помощью одной экспериментальной установки, то целесообразно использовать режим с растущим по определенному закону девозбуждающим фактором. Такой режим позволяет поддерживать "скорость релаксации" во время сложного релаксационного процесса примерно постоянной. Особенно перспективно исследование релаксационных процессов в неизотермических условиях, при нагреве кристалла. Применение такого режима позволяет выделить элементарные стадии релаксационных процессов, которые для твердых тел имеют, как правило, сложный, многоступенчатый характер.

Обычно элементарная стадия сложного релаксационного про-

цесса соответствует освобождению электронов или дырок с одного определенного сорта уровней захвата. Такая стадия может быть охарактеризована энергией активации. Сложный релаксационный процесс может быть охарактеризован набором энергий активации - термоактивационным спектром исследуемого процесса (зависимость числа уровней захвата глубиной $E = E_T$ от глубины уровней захвата E_T). В последние годы термоактивационная спектроскопия (ТАС) кристаллов стала предметом широких и плодотворных исследований. Основные успехи ТАС связаны с применением методов неізотермической релаксации.

На рис. 2 схематически изображены применявшиеся в

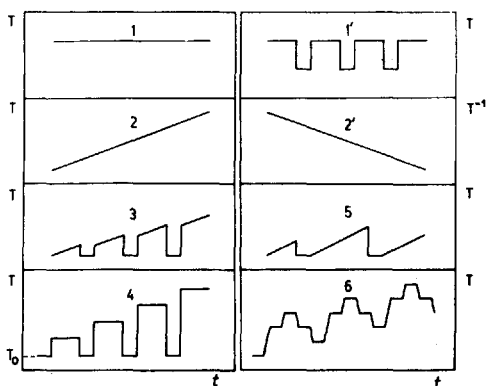


Рис. 2. Применяемые режимы нагрева облученных кристаллов при реализации различных вариантов термоактивационной спектроскопии.

различных работах температурные режимы. Случай I соответствует изотермическому режиму. В случае 2 температура кристалла после прекращения облучения возрастает с постоянной скоростью $\rho = dT/dt$. При "линейном нагреве" релаксацион-

ные процессы изучают наиболее часто. Иногда имеет смысл применять более сложную зависимость $T(t)$. Если, например, $T^{-1} \sim t$ (случай 2), то упрощаются некоторые теоретические формулы, применяемые для обработки результатов.

Для решения многих задач использован "импульсно-линейный" нагрев (случай 3). Если при $T = T_0$ скорость релаксационных процессов практически равна нулю, то такая зависимость $T(t)$ эквивалентна линейному нагреву. При быстром охлаждении от T_i до T_0 "замораживается" состояние кристалла, характерное для T_i . Его можно детально изучить при T_0 , а затем продолжить процесс релаксации после быстрого увеличения температуры до T_i с последующим линейным нагревом. Некоторые экспериментальные неудобства, возникающие при реализации импульснолинейного режима, вынудили многих авторов использовать более просто осуществимые режим "ступенчатого нагрева" (случай 4) или "пилообразный" режим нагрева (случай 5). В последнее время находит применение метод "модуляционной термоактивационной спектроскопии": при нагреве температуру кристалла модулируют, что позволяет изучить тонкую структуру различных стадий отжига дефектов и определить соответствующие им энергии активации. Случай 6 соответствует одному из оптимальных режимов изменения температуры при реализации модуляционной ТАС. Одно из преимуществ данного режима - возможность разделения термоактивированных и туннельных компонент процесса: при промежуточных охлаждениях системы термоактивированные процессы ослабляются, а вероятность туннельных процессов почти не изменяется.

Долгое время для исследования неизотермических релаксационных процессов применялся в основном метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) - при нагреве облученного кристалла с постоянной скоростью регистрируется интенсивность свечения $I(T)$. При исследовании электронно-дырочных процессов в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) перспективным оказалось и применение абсорбционного варианта ТАС. Измерение при нагреве кристалла наведенного облучением оптического

поглощения, пропорционального числу определенных дефектов, позволило прямо следить за отжигом (уменьшением) числа электронов и дырок на различных ловушках. Этот метод "термостимулированного обесцвечивания" (ТСО) часто используют в режиме ступенчатого нагрева кристалла, когда все измерения осуществляются при одной достаточно низкой температуре. Поэтому в одной серии опытов удастся изучить неизотермическую релаксацию всего спектра наведенного облучением поглощения, характеризующего несколько сортов ловушек для электронов и дырок. Импульсный вариант отжига используется также при реализации радиоспектроскопического варианта ТАС, когда при T_0 регистрируется полный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученного кристалла.

Отметим, что при ЭПР-варианте ТАС нельзя использовать режим непрерывного нагрева кристалла, т.к. интенсивность линии поглощения ЭПР при неизменном числе центров уменьшается с увеличением температуры из-за уширения линии вследствие усиления спин-решеточного взаимодействия. Все измерения интенсивности ЭПР-поглощения в этом методе проводятся при одной и той же температуре, когда электроны и дырки на интересующих нас уровнях захвата еще термически стабильны (реализуется случай 4 на рис. 2). При таком методе нагрева изменения интенсивности ЭПР-линий поглощения будут характеризовать изменение количества электронов и дырок на уровнях захвата.

Ниже мы рассмотрим приближенные теории простейших вариантов ТАС. Отметим сразу, что существующие теории применимы для определения энергии активации элементарных релаксационных процессов лишь в ограниченном числе случаев, когда реализуются трудно достижимые предельные ситуации.

Прежде всего, однако, следует более строго определить понятие "глубины" уровней захвата в кристаллах. Можно говорить об оптическом спектре уровней захвата в твердом теле и о "тепловом спектре" уровней захвата.

Из оптических характеристик центров захвата важнейшей является спектр поглощения центров захвата. Спектр поглощения

центров захвата одной природы обычно представляет собой широкую полосу, соответствующую электронно-колебательным переходам в поле микродефекта кристаллической решетки, служащего центром захвата для электронов. Энергию $E_x = h\nu_x$, соответствующую максимуму этой полосы, называют оптической энергией активации центра захвата. Если же электронно-колебательный переход соответствует ионизации центра захвата, то величину E_x можно называть энергией оптической ионизации. Из тепловых характеристик центров захвата важнейшей является энергия тепловой ионизации E_T .

Итак, независимо от конкретной природы любой центр захвата можно охарактеризовать величинами E_T и E_x , конкретный физический смысл которых может быть наглядно представлен, если центр захвата рассматривать методом адиабатических потенциалов (см. рис. 3). Потенциальную энергию центра захвата

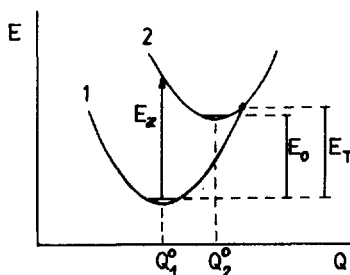


Рис. 3. Потенциальные кривые основного (1) и ионизованного (2) состояний электронного центра захвата.

Е можно рассматривать как функцию некой конфигурационной координаты Q , каждое значение которой соответствует мгновенной конфигурации ионов, окружающих микродефект. На рис. 3 схематически изображены адиабатические потенциалы основного (1) и ионизованного (2) состояний электронного центра захвата. Мини-

мумы кривых соответствуют равновесным конфигурациям ионов, причем равновесные положения ионов различны для разных электронных состояний 1 и 2. Если опыт ведется в условиях теплового равновесия, то экспериментально может быть определена величина E_0 , соответствующая разности энергии между минимумами потенциальных кривых для основного и ионизованного состояний центров захвата. Именно эта величина может быть строго названа энергией тепловой ионизации. В термически неравновесных условиях опыта эксперимент дает величину $E_T > E_0$.

При оптических переходах в твердых телах выполняется принцип Франка-Кондона: оптический переход с возбуждением легкой частицы — электрона идет при неизменном положении и скоростях тяжелых частиц — ионов. Таким образом, согласно принципу Франка-Кондона имеют место прямые (вертикальные) переходы между состояниями 1 и 2 (что соответствует неизменности положения ионов). Оптическому переходу с нижайшего колебательного уровня для перехода $1 \rightarrow 2$ соответствует энергия E_x .

В точке А пересекаются потенциальные кривые основного и ионизованного состояний. В этой точке (ей соответствует энергия E_T) происходит тепловой переход из одного электронного состояния в другое ($1 \rightarrow 2$). Отметим, что такой тепловой, безызлучательный переход $1 \rightarrow 2$ осуществляется в системе при неизменных положениях и скоростях тяжелых частиц.

Если привлечь и квантовомеханическое рассмотрение (принцип Франка-Кондона применим в случае классического рассмотрения), то нужно учесть и возможность туннельного перехода $1 \rightarrow 2$ при $E = E_0$. Поэтому при достаточно низких температурах вероятность тепловой ионизации

$$p = p_0^* \exp(-E_0/kT), \quad (I)$$

а для случая высоких температур вероятность тепловой ионизации центров захвата имеет вид

II

$$p = p_0 \exp(-E_T/kT) \quad (2)$$

Причем обычно вероятность туннельного перехода $1 \rightarrow 2$ мала и $p_0 \gg p_0^*$.

Тепловой переход между электронными состояниями 1 и 2 осуществляется изоэнергетически и сводится к перераспределению полной энергии системы между потенциальной и кинетической энергиями. E_0 — это минимальная энергия системы, при которой соблюдается изоэнергетичность состояний при электронном переходе. Изоэнергетичность будет соблюдаться и при всех $E > E_0$.

Вероятность тепловой ионизации центра захвата определяется произведением вероятностей двух процессов ($p = \alpha\beta$); вероятностью наличия двух изоэнергетических состояний (α) и вероятностью перехода системы между этими состояниями (β). Вероятность наличия изоэнергетических состояний с энергией E определяется больцмановским множителем

$$\alpha = \exp(-E/kT) \quad (3)$$

Согласно принципу Франка-Кондона вероятность β максимальна в точке пересечения потенциальных кривых двух электронных состояний. Следовательно, энергия E_T имеет смысл энергии, которой должна обладать система, чтобы $\beta = p_0$ была максимальна. Отметим, что вероятность для изоэнергетического перехода при энергии E резко убывает при увеличении $|E - E_T|$.

Можно выделить два крайних случая тепловой ионизации центров захвата:

а) Система обладает энергией E_T и с вероятностью p_0 осуществляется переход $1 \rightarrow 2$. Вероятность процесса определяется

$$p_1 = p_0 \exp(-E_T/kT) \quad (4)$$

б) Система обладает энергией E_0 и с вероятностью p_0^* ($p_0^* \ll p_0$) переходит из электронного состояния 1 в 2. Вероятность этого

процесса

$$p_2 = p_0^* \exp(-E_0/kT) . \quad (5)$$

Относительная вероятность отмеченных процессов определяется температурой

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1}{p_0^*} \exp[-(E_T - E_0)/kT] = \frac{p_1}{p_0^*} \exp(-\Delta E/kT) . \quad (6)$$

Так как $\Delta E > 0$, то для высоких температур $\Delta E/kT \ll 1$ и $p_1 \gg p_2$. В этом случае зависимость вероятности тепловой ионизации от T^{-1} имеет экспоненциальный характер и экспериментальная величина энергии тепловой ионизации имеет смысл E_T (см. рис. 3). Именно этот крайний случай обычно осуществляется при исследовании термоактивационных характеристик кристаллов.

1.3. Простейшая теория метода термостимулированной люминесценции

Мы уже отмечали, что вероятность освобождения электронов с уровня захвата зависит от температуры: $p = p_0 \exp(-E/kT)$, это резко возрастающая от температуры функция. Число электронов, запасенных на ловушках, n — убывающая со временем и температурой функция. Интенсивность регистрируемого в эксперименте свечения пропорциональна вероятности освобождения электронов и некоторой функции от n (концентрация электронов на ловушках)

$$I = p \cdot f(n) . \quad (7)$$

С ростом температуры один из сомножителей возрастает, а другой убывает. Следовательно, при какой-то температуре T_m интенсивность принимает экстремальное значение I_m . В результате,

в эксперименте фиксируется пик ТСЛ (см. рис. 4б), характеризующий определенный сорт ловушек для электронов (их термическую стабильность). Если в кристалле имеется несколько сортов

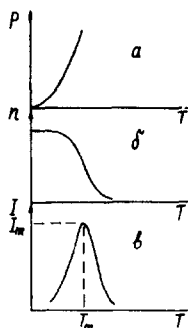


Рис. 4. Зависимости вероятности освобождения электронов с уровня захвата (а), числа запасенных на ловушках электронов (б) и интенсивности люминесценции (в) от температуры нагрева предварительно облученного кристалла.

ловушек, то будет наблюдаться набор пиков термостимулированной люминесценции.

Если в кристалле создать некоторое число свободных электронов и дырок, то рассмотрение вопроса о их поведении в кристалле, о их рекомбинациях, в частности, может вестись в двух основных приближениях.

1. Можно не учитывать корреляцию в пространственном распределении электронов и дырок друг относительно друга и считать, что каждый электрон имеет вероятность рекомбинации с любой дыркой и наоборот. Если реализуется это приближение, то говорят о бимолекулярной кинетике процесса.

2. С другой стороны, возможна и такая ситуация, когда электроны и дырки рождаются попарно и каждая пара слабо

взаимодействует с другими парами. В этом случае говорят о мономолекулярной кинетике рекомбинаций.

Очевидно, что для мономолекулярной кинетики должна быть благоприятна малая плотность возбуждений, а также малые длины свободного пробега электронов и дырок. В этом случае электрон и дырка каждой пары расположены недалеко друг от друга, а пары — далеко друг от друга. Для бимолекулярной же кинетики благоприятны большая плотность возбуждения и большие пробеги электронов и дырок.

Итак, рассмотрим случай (см. рис. 1б), когда в кристалле имеются уровни захвата строго одной глубины (В) и центры рекомбинации одного сорта (А), а кинетика носит бимолекулярный характер. Уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на уровнях захвата определяется выражением

$$-\frac{dn_i}{dt} = \rho n_i \frac{\delta_p n}{\delta_p n + \delta_j (N_B - n_i)} = \rho n_i \frac{W_p}{W_p + W_j} \quad (8)$$

Здесь n_i — число электронов на уровнях захвата, N_B — число уровней захвата, n — число ионизованных центров свечения, ρ — вероятность тепловой ионизации центров захвата, δ_p, δ_j — эффективные сечения рекомбинации электронов с центрами свечения и повторных захватов электронов на центрах захвата.

W_p, W_j — характеризуют соответственно вероятности для освобожденного с уровня захвата электрона прорекомбинировать с дыркой на ионизованном центре свечения (с выделением кванта свечения) или повторно захватиться на уровне захвата.

Итак, соотношение (8) имеет простой физический смысл: уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на центрах захвата, определяется числом электронов, выбрасываемых в единицу времени в зону проводимости (ρn_i), умноженному на вероятность рекомбинации каждого из этих электронов с ионизованными центрами свечения ($W_p / W_p + W_j$).

Выражение (8) можно несколько упростить, если учесть,

что время жизни свободных электронов в зоне проводимости (появившихся после тепловой ионизации центров захвата) существенно меньше времени жизни электронов на уровнях захвата, т.е. число свободных электронов $n \ll n_i$ и, следовательно, $n_i \approx n$ (отметим, что облучение обычно создает в равном количестве центры захвата и центры свечения). Так как обычно $n_i \ll N_B$, то

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n \frac{\delta_p n}{\delta_p n + \delta_j N_B} \quad (9)$$

Проанализируем выражение (9) в зависимости от соотношения между величинами w_p и w_j .

а) Пусть $w_p \gg w_j$, тогда (9) принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n \quad (10)$$

Если нагрев облученного кристалла осуществляется с постоянной скоростью $\beta = dT/dt = \text{const}$ (случай 2 на рис. 2), то

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{\rho n}{\beta} \quad (11)$$

и, проинтегрировав последнее выражение при условии $n(T_0) = n_0$, получаем

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{\rho_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_r/kT) dT \right\} \quad (12)$$

где вероятность тепловой ионизации центров захвата ρ определяется по (4). Итак, в случае малой вероятности повторных захватов интенсивность термостимулированной люминесценции (величина, которую и фиксируют в эксперименте) определяется

выражением

$$I = -\frac{dn}{dt} = n\rho = n_0\rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_T/\kappa T} dT\right). \quad (I3)$$

б) Если же осуществляется обратное соотношение $W_j \gg W_p$, то имеем

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n^2 \frac{\partial \rho}{\partial N_B} \quad (I4)$$

Видим, что в отличие от случая а) имеем реакцию второго порядка относительно n . Если нагрев кристалла осуществляется с постоянной скоростью β , то

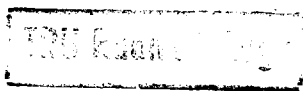
$$-\frac{dn}{dT} = \rho n^2 \frac{\partial \rho}{\partial N_B \beta} \quad (I5)$$

и после интегрирования для зависимости числа электронов на центрах захвата и интенсивности рекомбинационного свечения от температуры в случае большой вероятности повторных захватов имеем выражения:

$$n = n_0 \left\{ 1 + \frac{\partial \rho n_0 \rho_0}{\partial N_B \beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_T/\kappa T) dT \right\}^{-1}, \quad (I6)$$

$$I = \frac{\frac{\partial \rho n_0^2}{\partial N_B} \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T)}{\left\{ 1 + \frac{\partial \rho n_0 \rho_0}{\partial N_B \beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_T/\kappa T) dT \right\}^2}. \quad (I7)$$

Выражения (I3) и (I7) дают теоретическую зависимость



интенсивности ТСЛ от температуры при равномерном нагреве облученного кристалла. Рассмотрим теперь зависимость формы кривых ТСЛ от числа запасенных электронов n_o , основных тепловых характеристик центров захвата E_T и p_o и от условий регистрации люминесценции (скорости нагрева β). Кривые ТСЛ обычно характеризуют тремя параметрами: температурой T_m , соответствующей максимальному значению интенсивности свечения I_m ; полушириной пика ТСЛ δ и площадью, ограниченной кривой $I(T)$ и осью абсцисс — L .

Оказывается, что положение пика ТСЛ (T_m) существенно зависит от величин E_T , p_o и β . Увеличение скорости нагрева приводит к смещению пика ТСЛ в высокотемпературную область, т.е. к увеличению T_m . Рост предэкспоненциального множителя p_o в выражении, определяющем вероятность тепловой ионизации центра захвата (освобождение e^- от дефекта В), приводит к уменьшению T_m . Также независимо от соотношения между w_p и w_j с высокой степенью точности соблюдается пропорциональность между T_m и E_T .

Особый интерес представляет зависимость положения пика ТСЛ T_m от числа запасенных электронов n_o . В случае отсутствия повторных захватов ($w_j \ll w_p$) $T_m \neq T_m(n_o)$. Если же вероятность повторных захватов велика, то изменение числа запасенных электронов приводит к смещению пика ТСЛ — $T_m = T_m(n_o)$. Следовательно, исследуя зависимость T_m от n_o можно решить вопрос об относительной вероятности рекомбинаций и повторных захватов.

Элементарный расчет приводит к выводу, что независимо от соотношения w_p и w_j

$$L = \int_0^{\infty} I(T) dT = n_o \beta, \quad (18)$$

т.е. площадь L пропорциональна числу запасенных на уровнях захвата электронов (числу дефектов В на рис. 1б).

Анализ выражений (I3) и (I7) показывает, что по характеру зависимости интенсивности свечения на начальном участке кривой ТСД от числа запасенных электронов можно судить о характере кинетики в исследуемом кристалле. Действительно, пока число запасенных электронов мало меняется с температурой, зависимость $I(T)$ определяется характером зависимости $p(T)$. В случае $W_p \gg W_3$ начальная стадия кривой $I(T)$ определяется выражением

$$I = n_0 \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) ; \quad (I9)$$

а при $W_p \ll W_3$

$$I = n_0^2 \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \quad (20)$$

и имеем кинетику второго порядка относительно n_0 .

На практике о характере кинетики в кристалле с определенным сортом ловушек судят следующим образом.

а) Для случая $W_p \gg W_3$ мы имеем

$$I = p n = \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \cdot n , \quad (21)$$

т.е. справедливо соотношение

$$\ln\left(\frac{I}{n}\right) = \ln \rho_0 - \frac{E_T}{\kappa T} . \quad (22)$$

б) Для случая $W_p \ll W_3$ имеем

$$I = \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) n^2 \frac{\partial p}{\partial N_B} \quad (23)$$

откуда

$$\ln\left(\frac{I}{n^2}\right) = \ln\left(\rho_0 \frac{\partial p}{\partial N_B}\right) - \frac{E_T}{\kappa T} . \quad (24)$$

Порядок реакции мы можем теперь определить, если выясним по какому из законов ((22) или (24)) осуществляется спрямление относительно T^{-1} .

Величину $I(T)$ мы непосредственно регистрируем приемником излучения (например, ФЭУ), а число электронов, запасенных на уровнях захвата, n определяется площадью под кривой $I(T)$ (см. (18)). Зная порядок реакции можно легко определить величину E_T (по наклону прямой), а также p_0 , т.е. получить тепловые характеристики центров захвата данного сорта.

В реальных кристаллах очень редко имеются уровни захвата только одной глубины. Обычно имеется целый набор уровней захвата, характеризующихся значительно отличающимися значениями E_T . Поэтому кривая ТСЛ состоит из ряда неперекрывающихся между собой пиков ТСЛ, соответствующих освобождению электронов из разных центров захвата. Для случая кинетики бимолекулярного характера и $W_2 \ll W_p$ кривая ТСЛ представляет собой суперпозицию пиков, форма каждого из которых дается выражением аналогичным (13):

$$I = n_{i0} p_{i0} \exp(-E_{iT}/kT) \cdot \exp\left(-\frac{p_0}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-E_{iT}/kT} dT\right) \quad (25)$$

Из последнего соотношения можно рассчитать разрешающую способность и светосилу метода ТСЛ, представляющие большой интерес для экспериментатора. За меру разрешающей способности R принимают величину, обратную минимальной разности E_T двух центров захвата, которым соответствуют пики ТСЛ с еще разрешаемыми максимумами. Оказывается, что R растет при уменьшении β . Поэтому в тех случаях, когда требуется высокая разрешающая способность, приходится работать с малыми скоростями нагрева кристалла.

Несмотря на высокую чувствительность метода ТСЛ (по сравнению с абсорбционными методиками), часто приходится регистрировать весьма слабые световые потоки, излучаемые кристаллом.

Поэтому желательно работать в условиях, обеспечивающих большую светосилу метода (определяется отношением интенсивности свечения при T_m к числу запасенных на уровнях захвата электронов, т.е. фактически светосила $P \sim I_m/L$). Светосила метода ТСЛ существенно зависит от скорости нагрева β , причем P понижается с уменьшением скорости нагрева. Уменьшение отношения I_m/L приводит к уменьшению чувствительности метода, так как уширение пика ТСЛ за счет уменьшения I_m усложняет регистрацию полезного сигнала-люминесценции на фоне шумовых сигналов в регистрирующем тракте. Другими словами, уменьшение скорости нагрева уменьшает отношение сигнал-шум.

Итак антиблуждаемость в поведении R и P относительно изменений β вынуждает выбирать оптимальную скорость нагрева кристалла при регистрации ТСЛ. В зависимости от характера конкретной задачи эксперимента β варьируется в широких пределах 0,001–1,0 К/с.

1.4. Метод термического обесцвечивания

Рассмотренный в предыдущем разделе метод ТСЛ не может быть использован для исследования центров захвата нелюминесцирующих кристаллов (в них рекомбинация созданных предварительным облучением дефектов не приводит к выделению кванта свечения, который и регистрировался в методе ТСЛ). С другой стороны, хорошо известно, что облучение кристалла приводит к существенному изменению спектра поглощения этого кристалла. Коэффициент добавочного (наведенного радиацией) поглощения $\Delta\chi_i$ пропорционален числу электронов (дырок), запасенных на уровнях захвата данного типа. Если измерять зависимость коэффициента оптического поглощения $\Delta\chi_i$ на центрах захвата определенного типа от температуры при постоянной скорости нагрева β облученного кристалла, то в достаточно узком температурном интервале должен осуществляться резкий спад кривой $\Delta\chi_i(T)$. Температура, соответствующая этому спаду, будет характеризовать глубину соответствующих уровней захвата. Методом термического обесцвечи-

вания называется метод, в основе которого лежит измерение зависимости $\Delta\mathcal{X}_i(T)$.

В максимуме полосы добавочного поглощения $\Delta\mathcal{X}_i$ пропорционален числу электронов, запасенных на уровнях данного типа

$$(\Delta\mathcal{X}_i)_{\max} = B_i n_i \quad . \quad (26)$$

Расчеты показывают, что зависимость $B_i(T)$ незначительна по сравнению с резкой зависимостью $n_i(T)$, т.е. можно считать $B_i \neq B_i(T)^*$. Таким образом, кривая термического обесцвечивания $\Delta\mathcal{X}_{i\max}(T)$ с достаточной степенью точности отражает изменение числа запасенных на данных уровнях захвата электронов $n_i(T)$. Последняя зависимость уже была получена нами в предыдущем разделе для бимолекулярного случая кинетики и уровней захвата одного сорта. Вид $n_i(T)$ определяется формулами (I2) или (I6) для случаев $W_3 \ll W_p$ и $W_3 \gg W_p$, соответственно.

В случае малой вероятности повторных захватов согласно (I0) имели

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i = p_{oi} \exp(-E_T/kT) \cdot n_i \quad , \quad (27)$$

откуда после обработки экспериментальной кривой термообесцвечивания легко получить параметры E_T и p_{oi} центра захвата

$$\ln \left(-\frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{1}{n_i} \right) = \ln p_{oi} - \frac{E_T}{kT} \quad . \quad (28)$$

* При строгом рассмотрении зависимости $\Delta\mathcal{X}_i(T)$ следует учитывать, что форма полосы поглощения зависит от температуры регистрации. Оказалось, что при $n_i = \text{const}$ $\Delta\mathcal{X}_{i\max} \sim T^{-1/2}$, на что нужно делать поправку при использовании непрерывного режима нагрева.

Как и в случае метода ТСЛ, исследование зависимости формы кривой $n_i(T)$ от числа запасенных электронов может служить удобным критерием характера кинетики в исследуемых кристаллах.

Характерным параметром кривых $n_i(T)$ является температура T_m , при которой $n_i = 0,5n_0$, причем с большой точностью выполняется соотношение

$$T_m = \alpha E_T, \quad (29)$$

где α — коэффициент пропорциональности (отметим, что аналогичным соотношением связаны E_T и температура T_m , соответствующая максимуму пика ТСЛ). Параметр α различен для случаев $W_j \ll W_p$ и $W_j \gg W_p$ и существенно зависит от β — при увеличении скорости нагрева T_m смещается в сторону высоких температур.

Если в кристалле после облучения создается несколько типов уровней захвата и им соответствуют неперекрывающиеся полосы добавочного оптического поглощения, то используя режим импульсного нагрева (например, случай 4 на рис. 2) можно одновременно следить за температурным изменением числа электронов (дырок) на различных центрах захвата.

I.5. Метод термоактивационной радиоспектроскопии

Так как парамагнитное поглощение μ пропорционально числу парамагнитных центров (аналог (26) для оптического поглощения), то наряду с методом оптической термоактивационной спектроскопии в ряде случаев успешно используется и термоактивационный вариант метода электронного парамагнитного резонанса.

Метод ЭПР (явление открыто в 1944 г. Е.К. Завойским) является наиболее удобным для исследования структуры и электронных свойств основного состояния дырочных центров окраски (в нашем случае V_K -центров). Суть явления ЭПР состоит в том, что системы с неспаренными электронами (парамагнитные вещества) при их помещении в постоянное магнитное поле резонансно

поглощают энергию радиочастотного поля.

Для простоты рассмотрим систему, в которой имеется один неспаренный s -электрон (его орбитальный момент равен 0). Взаимодействие такой системы с постоянным магнитным полем H_0 приводит к расщеплению энергетических уровней на два, соответствующих двум возможным ориентациям спина электрона

$S = 1/2$ по отношению к направлению магнитного поля. Величина расщепления между уровнями

$$\Delta E = g \beta_0 H_0, \quad (30)$$

где g - фактор спектроскопического расщепления, β_0 - магнетон Бора. Уровни будут заселены в соответствии с распределением Больцмана, причем имеется некоторый избыток частиц на нижнем (с меньшей энергией) уровне. При использовании магнитных полей с индукцией порядка нескольких десятых долей тесла величина $\Delta E = (10^{-5} \div 10^{-4})$ эВ, что соответствует частоте электромагнитного излучения $\sim 10^{10}$ Гц. Если частота такого радиочастотного поля удовлетворяет соотношению

$$h\nu = g \beta_0 H_0 = \Delta E \quad (31)$$

(h - постоянная Планка), то возможны переходы между двумя зеемановскими уровнями. Преимущественная заселенность нижнего уровня приводит к поглощению электромагнитной энергии.

Если неспаренный электрон обладает отличным от нуля орбитальным моментом количества движения, то связанный с орбитальным движением магнитный момент будет суммироваться с собственным магнитным моментом электрона. Вследствие такого спин-орбитального взаимодействия значение g -фактора будет отличаться от g -фактора свободного электрона ($g_0 = 2,0023$). Отметим, что обычно g -фактор имеет анизотропный характер, т.е. зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к так называемому тонкому расщеплению линий ЭПР.

Дополнительное сверхтонкое расщепление линий ЭПР обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра, около которого преимущественно локализован электрон. Для ядра со спином I возникает $N = 2I + 1$ компонент сверхтонкой структуры (СТС). Обычно зеемановское расщепление ΔE больше энергии взаимодействия электрона со спином ядра и линии СТС расположены эквидистантно по H (расстояния между линиями СТС одинаковы).

Если неспаренный электрон взаимодействует и с ядерными моментами атомов из следующей координационной сферы (т.е. орбита электрона кроме преимущественной локализации на одном атоме охватывает и несколько более удаленных атомов), то в спектре ЭПР наблюдается и суперсверхтонкая структура (ССТС).

При исследовании ШГК методом ЭПР можно получить важную информацию о магнитных свойствах кристалла. Спектр ЭПР сам по себе говорит о наличии в кристалле парамагнитных дефектов. Площадь под спектром ЭПР (т.е. площадь полосы парамагнитного поглощения) пропорциональна концентрации дефектов (аналогично формуле (26)). Из соотношения (31) по положению резонанса в спектре можно вычислить g -фактор и по отклонению его значения от g_0 определить вклад орбитального момента в основное состояние. Изучение СТС и ССТС позволяет судить о месте преимущественной локализации электрона и характере ближайшего окружения парамагнитного центра. Исследуя зависимость полного расщепления в спектре ЭПР (расстояние между крайними линиями в спектре ЭПР в единицах напряженности или индукции магнитного поля)* от ориентации кристалла относительно магнитного поля можно судить об ориентации и симметрии парамагнитных центров в кристаллической решетке — чем меньше угол

* Отметим, что условие резонанса (31) может быть достигнуто двумя путями: либо изменением H_0 , либо изменением ν . Экспериментальная техника предпочитает иметь дело с фиксированной частотой ν (задается клистроном), а резонанс достигается плавным изменением H_0 .

между молекулярной осью парамагнитного центра и направлением магнитного поля, тем больше расщепление в ЭПР спектре.

Метод термоактивационной радиоспектроскопии (ТАС ЭПР) сводится к исследованию зависимости наведенного облучением парамагнитного поглощения, отражающего число запасенных на данном уровне захвата электронов или дырок, от температуры $- \mu_i (T)$. Об относительной величине μ_i в эксперименте судят по интенсивности линий ЭПР поглощения, относящихся к данному парамагнитному центру (достаточно следить за интенсивностью одной линии в ЭПР-спектре данного центра). Однако, при исследовании зависимости $\mu_i (T)$ надо учитывать, что ширина линии ЭПР-поглощения резко зависит от температуры регистрации. По этой причине целесообразно применять (как это уже было отмечено в п. 1.2) режим импульсного нагрева образца (рис. 2, случай 4).

Отметим, что метод ТАС ЭПР и метод оптического обесцвечивания во многих аспектах одинаковы. Оба метода являются абсорбционными и их чувствительность почти одинакова. Однако метод ТАС ЭПР обладает в ряде случаев явными преимуществами. Дело в том, что из-за взаимного перекрытия в спектрах наведенного облучением оптического поглощения трудно выделить полосы поглощения отдельных типов центров окраски. Соответствующие же спектры ЭПР благодаря наличию в них СТС и ССТС являются многокомпонентными. Поэтому при наложении спектров ЭПР центров окраски нескольких типов обычно можно выделить "одиочные" линии, которые и используются для измерения. Можно следовательно сказать, что разрешающая способность по оптическим характеристикам метода ТАС ЭПР часто значительно превышает разрешающую способность метода термообесцвечивания.

2. ЭФФЕКТ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Упрощенная квантово-механическая модель полупроводников или диэлектриков предполагает высокую подвижность электронов в зоне проводимости или возникающих в валентной зоне положительных дырок. Однако детальное теоретическое рассмотрение реальных твердых тел разных классов показывает, что учет взаимодействия электронов и дырок с колебаниями кристаллической решетки (фононами) может существенно усложнить ситуацию. Лишь в случае слабого электрон-фононного взаимодействия, которое реализуется в узкощелевых полупроводниках ($E_g = 0,5 + 4,0$ эВ), электроны и дырки даже при экстремально низких температурах сохраняют высокие подвижности. Во многих широкощелевых кристаллах ($E_g = 5 + 10$ эВ), в которых реализуется сильное электрон-фононное взаимодействие, носители тока при низких температурах могут полностью потерять подвижность и оканчиваются локализованными в регулярных (бездефектных) участках кристаллической решетки.

Еще в 1933 г. советский физик Л.Д. Ландау впервые теоретически показал, что при сильной связи электрона с акустическими колебаниями кристалла возможен эффект автолокализации электрона — полная потеря его подвижности при низких температурах. Мотт и Пекар рассмотрели возможность автолокализации электронов в результате их взаимодействия с оптическими поляризационными колебаниями кристаллической решетки.

Экспериментально эффект автолокализации электронов к настоящему времени наблюдался лишь в весьма экзотических ситуациях. С другой стороны, эффект автолокализации менее подвижных, как правило, дырок зафиксирован во многих широкощелевых системах на основе галогидных соединений металлов первой и второй группы периодической системы Менделеева.

В 1957 г. В. Кэнциг дал строгое экспериментальное доказательство существования при низких температурах эффекта автолокализации дырок во многих щелочно-галогидных кристаллах ($NaCl$, KCl , $RbCl$, KBr , KI и т.д.). Если в ШГК ввести примесные ионы,

служащие эффективными ловушками для электронов (например, ионы Tl^+ или Ag^+), то при низкотемпературном облучении таких кристаллов часть создаваемых облучением электронов проводимости образует атомы Tl^0 или Ag^0 , а эквивалентное число дырок автолокализуется в регулярных узлах кристаллической решетки, образуя легко регистрируемые оптическими и ЭПР методами V_K -центры (названы так в честь Кэнцига). При низких температурах (даже при 77 К) автолокализованные дырки совершенно неподвижны и могут существовать в кристалле многие дни. При нагреве до достаточно высоких температур (150 – 220 К) автолокализованные дырки приобретают возможность двигаться по кристаллу. Вероятность прыжковой миграции V_K -центров по кристаллической решетке определяется экспоненциальной функцией $p = p_0 \exp(-E_a/kT)$, где E_a в разных ШГК варьируется в пределах $0,2 \pm 0,6$ эВ.

На рис. 5 приведена упрощенная модель V_K -центра в кристалле KCl . Образовавшаяся при отрыве электрона от иона Cl^- с замкнутой электронной оболочкой р-дырка после кратковременного

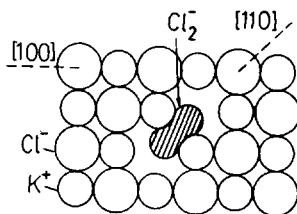


Рис. 5. Модель V_K -центра в кристалле KCl .
Изображена (100)-плоскость гранецентрированного кубического кристалла.

движения по кристаллу локализуется на двух ионах галоида с образованием неподвижной молекулы Cl_2^- . Расстояние между двумя ядрами в такой молекуле примерно вдвое меньше, чем между двумя ядрами Cl^- в регулярной решетке. Вероятность туннельной миграции Cl_2^- -состояния по кристаллу при 77 К близка к нулю. При

$T \sim 200$ К за счет тепловых флуктуаций возможен разрыв связи в молекуле Cl_2^- , в результате чего возникает ион Cl^- и атом Cl^0 . Последний может связаться с одним из окружающих ионов Cl^- с образованием молекулы Cl_2^- , смещенной на один "шаг" от того положения, которое занимала эквивалентная Cl_2^- -молекула раньше. Такая прыжковая миграция автолокализованной дырки характеризуется в KCl $E_a = 0,54$ эВ и существенно отличается по механизму от когерентного движения электрона проводимости, вероятность которого почти не зависит от температуры (слабо уменьшается с ростом температуры).

В качестве примера на рис. 6 приведен ЭПР-спектр V_K -центров в кристалле LiF . При ориентации H_0 вдоль кристаллографического направления $[100]$ в спектре четко выражены три линии с

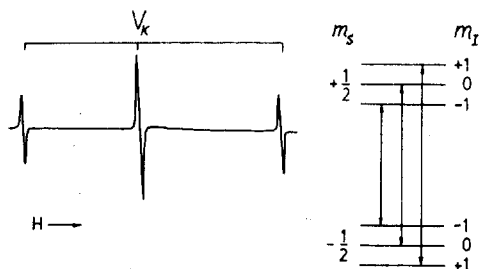


Рис. 6. Спектр ЭПР V_K -центров в кристалле LiF при $\vec{H} // [100]$. Указана схема возникновения разрешенных переходов, дающих линии ЭПР-поглощения. m_s - и m_I - электронные и ядерные квантовые числа.

соотношением интенсивностей 1:2:1. Этот триплет отражает существование сверхтонкого взаимодействия спинового момента дырки с суммарным ядерным моментом двух ядер фтора, входящих в состав V_K -центра. Фтор имеет ядерный момент $1/2$ (у хлора и брома $I = 3/2$), поэтому полным ядерным момент $I = 1$ и на-

блюдается $N = 2I + 1 = 3$ компоненты СТС.

ЭПР-спектр V_K -центров в ЦГК может быть описан спин-гамильтонианом в форме

$$\mathcal{H} = \beta_0 \vec{H} \hat{g} \vec{S} + \vec{I} \hat{A} \vec{S}, \quad (32)$$

где \vec{H} - внешнее магнитное поле, \vec{S} и \vec{I} - электронный и ядерный спины системы, \hat{A} и \hat{g} - симметричные тензоры, которые достаточно хорошо описываются приближением осевой симметрии

$$\mathcal{H} = \beta_0 [g_x(S_x H_x + S_y H_y) + g_z S_z H_z] + A_x(I_x S_x + I_y S_y) + A_z I_z S_z. \quad (33)$$

Здесь использованы обозначения: β_0 - магнетон Бора; S_i - компоненты тензора эффективного спина (у нас совпадает с истинным, $S = 1/2$), I_i - компоненты полного спина ядер ($I_x + I_z$), A_x и A_z - компоненты сверхтонкого расщепления, g_x и g_z - компоненты g -тензора (индексы x и z различают величины g и A при ориентациях внешнего магнитного поля параллельно или перпендикулярно оси симметрии V_K -центра).

Первый член учитывает взаимодействие неспаренного электрона с магнитным полем и представляет собой расщепление уровня электрона за счет эффекта Зеемана на $2S + 1$ уровней. Два последних члена описывают взаимодействие электрона с ядрами, вокруг которых преимущественно локализована дырка. Это взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению каждого из зеемановских уровней на $2I + 1$ подуровней.

На правой части рис. 6 пояснено возникновение трех линий поглощения в ЭПР-спектре V_K -центров в LiF . Разрешенные переходы между уровнями подчиняются правилам отбора $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Соотношение интенсивностей определяется статистическим весом линий ЭПР, который определяется набором возможных комбинаций m_{I1} и m_{I2} , дающих определенное значение $m_I = m_{I1} + m_{I2}$. Так число таких комбинаций для $m_I = 0$ равно двум

($I/2, -I/2$ и $-I/2, I/2$), а для $m_I = +1$ или $m_I = -1$ существует только одна комбинация. Этим и объясняется 1:2:1 отношение интенсивностей линий на рис. 6.

Отметим, что обычно спектр ЭПР V_K -центров в других ШГК усложнен вследствие изотопического эффекта (изотопы галоида имеют несколько различные магнитные моменты, что приводит к появлению дополнительных линий в спектре ЭПР) и вследствие того, что в гранецентрированном кубическом кристалле имеется 6 кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$, по которым равномерно располагаются V_K -центры (поэтому угол между молекулярной осью V_K -центра и \vec{H}_0 будет различен для разных групп центров).

Приведем, наконец, пример использования различных методик ТАС для исследования электронно-дырочных процессов в кристаллах $KCl-Ag$, облученных рентгеновской радиацией при 77 К (см. рис. 7). Под действием рентгеновских квантов в кристалле возникают высокоподвижные электроны проводимости и быстро переходящие в автолокализованное состояние дырки (V_K -центры). Электроны захватываются ионами Ag^+ с образованием парамагнитных атомарных Ag^0 -центров, оптическое поглощение которых лежит в синей

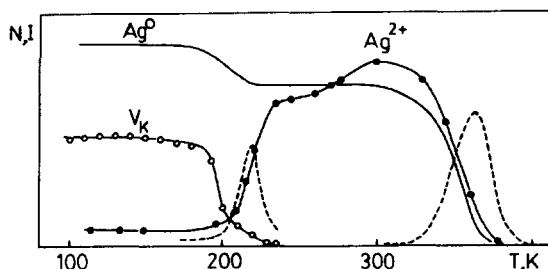


Рис. 7. Электронно-дырочные процессы в облученных при 77 К кристаллах $KCl-Ag$. Отжиг оптического поглощения Ag^0 -центров и парамагнитного поглощения V_K - и Ag^{2+} -центров. Пунктиром приведены пики ТСЛ, возникающие в процессе рекомбинации V_K и Ag^0 или Ag^{2+} центров.

области спектра ($\sim 2,7$ эВ). Это оптическое поглощение при нагреве $KCl-Ag$ частично отжигается в области 190 - 220 К и окончательно пропадает в области 320 + 400 К. В высокотемпературной области отжиг Ag^0 связан с термической ионизацией Ag^0 -центров. В области 190 - 220 К уменьшение числа Ag^0 связано с прыжковой диффузией автолокализованных дырок и их частичной рекомбинацией с Ag^0 . Значительная часть подвижных V_K -центров взаимодействует и с Ag^+ -центрами, что приводит к резкому возрастанию числа Ag^{2+} -ионов. ЭПР-сигнал Ag^{2+} в области 190 - 220 К резко возрастает. Происходит это как раз в той области температур, где отжигается ЭПР-сигнал V_K -центров (исчезают автолокализованные дырки). Процесс отжига парамагнитных Ag^0 - и Ag^{2+} -центров в области 320 - 400 К сопровождается интенсивным пиком ТСЛ, в котором доминирует свечение Ag^+ -центров, возникающее при термической ионизации Ag^0 -центров и рекомбинации возникающих электронов проводимости с Ag^{2+} -центрами. В результате последней рекомбинации возникает возбужденный (Ag^+)*-центр, переходящий в основное состояние с характерным излучением 4,5 эВ. Прыжковая диффузия V_K -центров в области 190 - 220 К тоже сопровождается термостимулированной люминесценцией. В этом пике ТСЛ доминирует зеленое свечение, возникающее при туннельной рекомбинации подвижных V_K -центров с Ag^0 -центрами.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

3.1. Аппаратура для исследования ЭПР и его неизотермической релаксации

В данной работе используется радиоспектрометр типа РЭ-1301, принцип действия которого основан на резонансном поглощении энергии СВЧ электромагнитного поля парамагнитным образцом при одновременном воздействии на образец постоянным магнитным полем в направлении, перпендикулярном магнитной составляющей СВЧ поля. Радиоспектрометр состоит из следующих основных частей:

1. Источник постоянного магнитного поля H_0 , с диапазоном регулировки 0 - 0,5 Тл.
2. Источник электромагнитных колебаний - отражательный клистрон со схемой автоматической подстройки частоты. Рабочая частота 9,3 ГГц.
3. Поглощающая ячейка - объемный резонатор, содержащий парамагнитный образец, помещается в поле электромагнита. СВЧ излучение клистрона подается в резонатор по волновому тракту через ответвитель мощности, аттенюатор (позволяет варьировать мощность радиочастотного поля) и согласователь.
4. Устройство для детектирования, усиления и регистрации сигналов ЭПР. В качестве детектора используется кристаллический диод, который фиксирует изменение поглощения СВЧ-энергии в момент резонанса (выполнение соотношения (31)). Сигнал усиливается модуляционным методом и на экране осциллографа или ленте самописца КСП-4 фиксируется первая производная от кривой парамагнитного поглощения.

Радиационные дефекты в исследуемых ШГК создаются рентгеновской радиацией. Кристалл помещается в специальный сосуд Дьюара с жидким азотом ($T = 77$ К). После рентгенизации (осуществляет только преподаватель!) кристалл быстро переносится в другой сосуд Дьюара (чтобы не мешали сигналы ЭПР облученного кварца, из которого сделан сосуд), последний помещается в радиоспектрометр. Сосуд Дьюара имеет сложную форму,

позволяющую поместить образец в полость резонатора. Температура облучения и регистрации спектров ЭПР выбирается из соображений обеспечения термической стабильности исследуемых дефектов. Для исследования азимутальной зависимости спектра ЭПР кристаллодержатель с кристаллом может быть повернут на любой заданный угол относительно вертикальной оси (т.е. меняется угол между направлением постоянного магнитного поля \vec{H}_0 и кристаллографическими осями кристалла). Для регистрации напряженности магнитного поля H_0 используется измеритель напряженности магнитного поля ШИ-1, точное значение частоты СВЧ-излучения ν определяется с помощью магнитомера SMM (данные необходимы для вычисления g -фактора по формуле (31)).

Термическая стабильность парамагнитных центров (относительное число парамагнитных центров пропорционально интенсивности ЭПР линии в спектре данного центра) исследуется в режиме ступенчатого нагрева образца (см. случай 4 на рис. 2 с соответствующими пояснениями и п. 1.5). Ступенчатый нагрев кристалла осуществляется вне резонатора в специальном приспособлении, позволяющем выдерживать кристалл при необходимой температуре T_i в течение 2 мин и быстро охлаждать его до 77 К. Температура образца регистрируется при помощи медь-константановой термопары.

3.2. Аппаратура для исследования оптического поглощения и термического обесцвечивания

Спектры оптического поглощения (наведенного предварительным облучением) регистрируются на автоматическом двухлучевом спектрофотометре "Spesord UV VIS", служащем для измерения поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (185 + 800 нм). Прибор служит для регистрации коэффициента пропускания $\eta = I/I_0$ [%] или оптической плотности $D = \log(I_0/I) = \alpha d/2,3$ (I_0 , I - падающий и прошедший через образец световые потоки, d - толщина образца) в зависимости от волнового числа $\tilde{\nu}$ [см⁻¹] = $10^7/\lambda$ [нм]. Зная оптическую плотность D , можно легко определить коэффициент поглощения $\alpha = 2,3 D / d$ [см⁻¹].

Спектрометр оснащен двумя источниками излучения: дейтериевая лампа D_2E излучает сплошной спектр в области спектра (185 ± 360 нм), а лампа накаливания — 340 ± 800 нм.

Предварительно рентгенизованный (преподавателем!) кристалл находящийся в криостате (приспособление, позволяющее проводить оптические измерения при фиксированной температуре образца; например, $T = 80$ К) помещается в измерительную камеру спектрофотометра в один из его световых каналов. Свет от источника в приборе попадает во встроенный монохроматор, разлагается в спектр и направляется на фотометрическое устройство, где преобразуется модулятором в прерывистый поток. Последний благодаря вращающемуся зеркалу попеременно проходит по двум каналам: в одном находится кристалл, другой является сравнительным (мы измеряем поглощение кристалла относительно воздуха). На выходе детектора излучения (ФЗУ) получают чередующиеся аналоговые электрические сигналы, соответствующие световым потокам измерения и сравнения. После преобразования в электрической системе результат регистрируется самописцем.

Если использовать режим импульсного нагрева образца в криостате (температура промежуточного нагрева фиксируется термопарой, выдержка при каждой T_i 2 минуты), то по изменению в спектрах оптического поглощения можно судить о термической стабильности дефектов, ответственных за соответствующие полосы в спектре поглощения согласно формуле (26) (см. п. I.4).

Отметим, что спектрофотометр позволяет следить и за непрерывным изменением оптического поглощения на фиксированной λ (или $\tilde{\nu}$) при реализации режима линейного нагрева (случай I на рис. 2). В этом случае для получения зависимости $n_i(T)$ следует учитывать примечание в п. I.4.

3.3. Аппаратура для исследования термостимулированной люминесценции

На рис. 8 приведена блок-схема экспериментальной установки для регистрации ТСЛ щелочно-галогидных кристаллов. Кристалл помещается в криостат, через одно из окошек которого (алюминиевая

фольга) осуществляется предварительная рентгенизация при $T = 100$ К. Через оптическое кварцевое окошко криостата регистрируется интенсивность ТСЛ посредством фотометра, состоящего из ФЭУ-39 А и усилителя постоянного тока. Сигнал регистрируется самописцем КСП-4. Возможна регистрация как интегрального свечения, так и ТСЛ определенного спектрального состава, выделяемого специальным светофильтром.

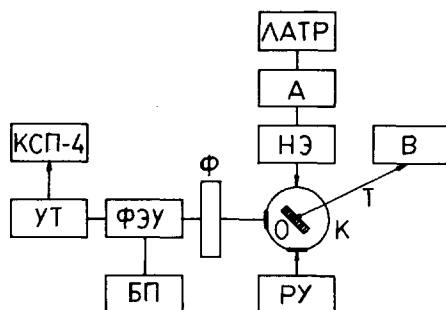


Рис. 8. Блок-схема регистрации ТСЛ. К - криостат, О - образец, Т - термопара, РУ - рентгеновская установка, В - милливольтметр, НЭ - нагревательный элемент, А - амперметр, ЛАТР - автотрансформатор, БП - блок питания ФЭУ, УТ - усилитель постоянного тока.

Нагрев кристалла осуществляется с помощью нагревательного элемента, вставляемого в азотную камеру криостата (служит для охлаждения кристалла, находящегося в вакуумированном объеме криостата, жидким азотом). Скорость нагрева образца β можно регулировать изменяя силу тока через нагревательный элемент с помощью автотрансформатора. Обычно используют скорость нагрева $\beta = 0,2 \div 0,6$ град/с. Температура кристалла регистрируется медь-константановой термопарой (термо э.д.с. измеряется милливольтметром М 198/2).

4. ХОД РАБОТЫ

1. В рентгенизованных при 77 К кристаллах KCl и KBr зарегистрировать сигнал ЭПР V_k -центров. Объяснить структуру ЭПР сигнала (определенное количество линий ЭПР-поглощения) исходя из модели V_k -центра. Определить по какому из кристаллографических направлений ($[100]$ или $[110]$) ориентирована молекулярная ось V_k -центров. Исследовать термическую стабильность V_k -центров в кристаллах в области температур 120 - 260 К (импульсный режим отжига с шагом 10 К).

2. Снять кривую ТСЛ для каждого из облученных кристаллов (KCl и KBr) в интегральном режиме. Исходя из данных п. 1 отметить пик ТСЛ, соответствующий термическому отжигу V_k -центров. Определить порядок кинетики в пике ТСЛ и вычислить параметры E_T и p_0 . С помощью светофильтров, выделяющих разные спектральные области, определить спектральный состав свечения в пике ТСЛ V_k -центров. Качественно выяснить влияние скорости нагрева β на положение максимума пика ТСЛ V_k -центров T_m .

3. Зафиксировать спектр наведенного облучением при 80 + 100 К оптического поглощения для одного из кристаллов. Исследуя отжиг оптического поглощения в режиме импульсного нагрева и учитывая результаты, полученные в п. 1 и п. 2, приблизительно определить полосу оптического поглощения, соответствующую V_k -центрам.

Литература

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
2. Лушник Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. - Тр. ИФА АН ЭССР, 1955, т. 3.
3. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд. М.: Наука, 1972.
4. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979.
5. Пунг Л.А., Лушник А.Ч. Дырочные процессы в кристаллах $CsBr$. - Тр. ИФ АН ЭССР, 1975, т. 44, с. 69 - 87.

Оглавление

Предисловие	3
1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ	4
1.1. Основная идея люминесцентного варианта термо-активационной спектроскопии	4
1.2. Общие принципы термоактивационной спектроскопии ..	6
1.3. Простейшая теория метода термостимулированной люминесценции	13
1.4. Метод термического обесцвечивания	21
1.5. Метод термоактивационной радиоспектроскопии	23
2. ЭФФЕКТ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ	27
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	33
3.1. Аппаратура для исследования ЭПР и его неизотермической релаксации	33
3.2. Аппаратура для исследования оптического поглощения и термического обесцвечивания	34
3.3. Аппаратура для исследования термостимулированной люминесценции	35
4. ХОД РАБОТЫ	37
Литература	38

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК
В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.
Методическое руководство к лабораторным работам по спектроскопии
твёрдого тела для студентов отделения физики ТГУ.
Составитель Александр И у щ и к.
На русском языке.
Тартуский государственный университет,
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Дзержинского, 18.
Ответственный редактор И. Пунг.
Подписано к печати 29.04.1987.
Формат 60х84/16.
Бумага ротаторная.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 2,33.
Условно-издательских листов 2,30. Печатных листов 2,5.
Тираж 200.
Заказ № 483.
Цена 10 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК
В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.
Методическое руководство к лабораторным работам по спектроскопии
твёрдого тела для студентов отделения физики ТГУ.
Составитель Александр И у щ и к.
На русском языке.
Тартуский государственный университет,
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Дзержинского, 18.
Ответственный редактор И. Пунг.
Подписано к печати 29.04.1987.
Формат 60х84/16.
Бумага ротаторная.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 2,33.
Условно-издательских листов 2,30. Печатных листов 2,5.
Тираж 200.
Заказ № 483.
Цена 10 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.